



Europäisches Patentamt

(19)

European Patent Office

Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 025 164

A1

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 80105050.1

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>: C 09 B 33/153

(22) Anmelddetag: 26.08.80

D 06 P 1/18, D 06 P 3/00  
D 21 H 1/46

(30) Priorität: 06.09.79 DE 2935974

(71) Anmelder: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT  
Zentrale Patentabteilung Postfach 80 03 20  
D-6230 Frankfurt/Main 80(DE)

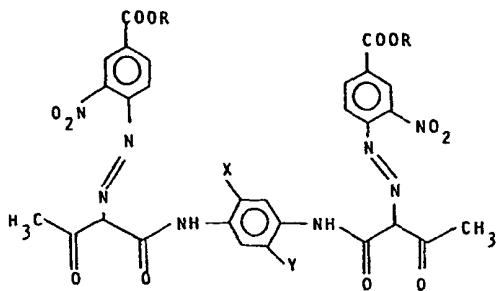
(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
18.03.81 Patentblatt 81/11

(72) Erfinder: Hunger, Klaus, Dr.  
Johann-Strauss-Strasse 35  
D-6233 Kelkheim (Taunus)(DE)

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
BE CH DE FR GB IT LI NL

(54) Disazoverbindungen, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung.

(55) Disazoverbindungen der Formel



164 A1

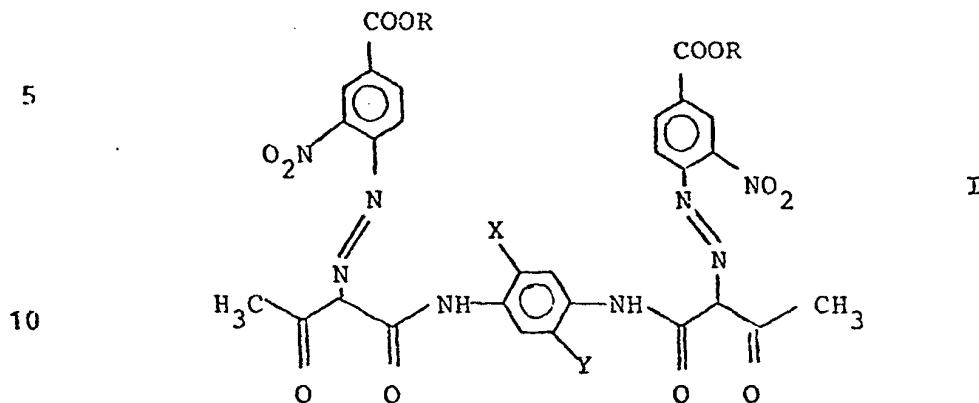
in der R einen Alkyrest mit 1 bis 4 C-Atomen, X und Y ein Wasserstoff-, Chlor- oder Bromatom, eine Methyl-, Ethyl-, Methoxy- oder Ethoxygruppe bedeuten, sind erhältlich durch Diazotieren der entsprechenden 3-Nitro-4-amino-benzoësäurealkylester und Kuppeln auf die entsprechenden 1,4-Bis-acetoacetylarnino-benzole. Die Produkte sind Farbstoffe und eignen sich als Pigmente.

164 0 025

EP

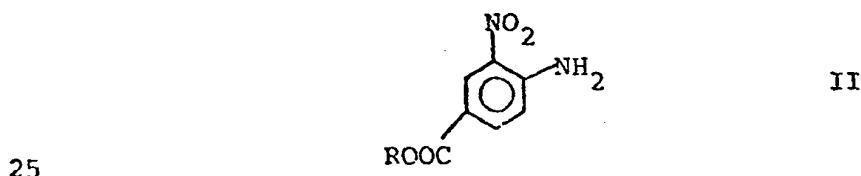
Disazoverbindungen, Verfahren zu ihrer Herstellung  
und ihre Verwendung

Gegenstand der Erfindung sind Disazoverbindungen der  
Formel I



in der R einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen, X und Y  
15 ein Wasserstoff-, Chlor- oder Bromatom, eine Methyl-,  
Ethyl-, Methoxy- oder Ethoxygruppe bedeuten.

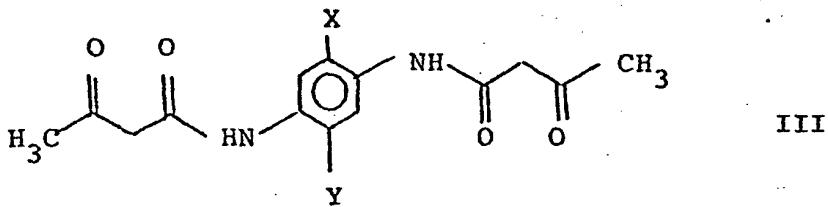
Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Her-  
stellung der genannten Disazoverbindungen, das dadurch  
20 gekennzeichnet ist, daß man Verbindungen der Formel II



in der R die für Formel I genannte Bedeutung aufweist,  
diazotiert und zwei Äquivalente der erhaltenen Diazonium-  
verbindung oder des Gemisches zweier oder mehrerer Diazo-  
niumverbindungen aus Verbindungen der Formel II mit einem  
30 Äquivalent einer Verbindung oder eines Gemisches zweier  
oder mehrerer Verbindungen der Formel III



- 2 -



5

in der X und Y die für Formel I genannte Bedeutung aufweisen, kuppelt.

10 Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung der erfindungsgemäßen Disazoverbindungen als Farbmittel, insbesondere als Pigmente.

Als Amine der Formel II können beispielsweise eingesetzt  
15 werden:

- 3-Nitro-4-aminobenzoësäuremethylester,
- 3-Nitro-4-aminobenzoësäureethylester,
- 3-Nitro-4-aminobenzoësäure-n-propylester,

20 3-Nitro-4-aminobenzoësäure-isopropylester,

3-Nitro-4-aminobenzoësäure-n-butylester,

3-Nitro-4-aminobenzoësäure-isobutylester und

3-Nitro-4-aminobenzoësäure-1'-methyl-propylester.

25 Die Diazotierung des Amins der Formel II kann beispielsweise mit Alkalinitriten oder niederen Alkylnitriten mit ausreichend starken Säuren, insbesondere einer Mineralsäure, aber auch mit Nitrosylschwefelsäure erfolgen. Es kann hierbei als auch bei der anschließenden Kupplung  
30 von Nutzen sein, einen Zusatz von oberflächenaktiven Mitteln zu verwenden, wie zum Beispiel nichtionogenen, anionaktiven oder kationaktiven Dispergiermitteln.

Als Kupplungskomponenten werden beispielsweise verwendet:

35

- 1,4-Bisacetoacetylaminobenzol,
- 1,4-Bisacetoacetylamino-2-chlorbenzol,
- 1,4-Bisacetoacetylamino-2,5-dichlorbenzol,
- 1,4-Bisacetoacetylamino-2-methylbenzol,

1,4-Bisacetoacetylamino-2,5-dimethylbenzol,  
1,4-Bisacetoacetylamino-2-methoxybenzol,  
1,4-Bisacetoacetylamino-2,5-dimethoxybenzol,  
1,4-Bisacetoacetylamino-2-brombenzol,  
5 1,4-Bisacetoacetylamino-2,5-dibrombenzol,  
1,4-Bisacetoacetylamino-2-ethylbenzol,  
1,4-Bisacetoacetylamino-2-ethoxybenzol,  
1,4-Bisacetoacetylamino-2-methoxy-5-methylbenzol,  
1,4-Bisacetoacetylamino-2-chlor-5-methylbenzol und  
10 1,4-Bisacetoacetylamino-2-chlor-5-methoxybenzol.

Diazotierung und Kupplung können auch in Gegenwart geeigneter organischer Lösemittel durchgeführt werden, wie zum Beispiel Eisessig, niederen Alkanolen, Dioxan, Formamid,

15 Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, Pyridin oder N-Methylpyrrolidon. Zur Erzielung der vollen Farbstärke ist es oft zweckmäßig, das Kupplungsgemisch einige Zeit zu erhitzen, beispielsweise zu kochen oder unter Druck bei Temperaturen über 100°C zu halten, gegebenenfalls

20 in Gegenwart von organischen Lösemitteln, wie niederen Alkanolen, beispielsweise Ethanol oder Isobutanol, Halogenaromaten wie Chlorbenzol oder Dichlorbenzol, z.B. o-Dichlorbenzol, Dimethylformamid, N-Methylpyrrolidon oder in Gegenwart von Harzseife. Besonders reine und farbstarke

25 Pigmente erhält man mit den erfundungsgemäßen Produkten, wenn man nach der Kupplung die feuchten Preßkuchen oder die getrockneten Pulver einer thermischen Nachbehandlung mit organischen Lösemitteln, wie Alkoholen, vor allem niederen Alkanolen, Pyridin, Eisessig, Dimethylformamid,

30 N-Methylpyrrolidon, Dimethylsulfoxid, Halogenaromaten wie Chlorbenzol oder Dichlorbenzolen, z.B. o-Dichlorbenzol, oder Nitrobenzol unterwirft oder eine Mahlung der Pigmente unter Zusatz von Mahlhilfsmitteln anschließt.

35 Der Begriff "nieder" im Zusammenhang mit Alkylresten umfaßt Gruppen mit 1 bis 6, insbesondere 1 bis 4 C-Atomen.

Die Herstellung der Pigmente kann auch in Gegenwart eines Trägermaterials, beispielsweise von Schwerspat, erfolgen.

Die neuen Verbindungen sind wasserunlöslich und unlöslich

5 in den üblichen organischen Lösemitteln und eignen sich zur Pigmentierung von Druckfarben, Farblacken und Dispersionsanstrichfarben, zum Färben von Kautschuk, Kunststoffen und natürlichen oder synthetischen Harzen.

10 Sie sind ferner geeignet für den Pigmentdruck auf Substraten, insbesondere Textilfasermaterialien oder anderen flächenförmigen Gebilden, wie beispielsweise Papier.

Die Pigmente können auch für andere Anwendungsgebiete,

15 z.B. in fein verteilter Form zum Anfärben von Kunstseide aus Viskose oder Celluloseestern bzw. -estern, Polyamiden, Polyurethanen, Polyglykoltetraphthalaten oder Polyacrylnitrilen in der Spinnmasse oder zum Färben von Papier verwendet werden.

20 Die Pigmente sind farbstark und lassen sich in den genannten Medien gut verarbeiten. Die Färbungen weisen sehr gute Licht- und Wetterechtheiten auf und sind gegen den Einfluß von Chemikalien, vor allem Lösemitteln,

25 beständig.

In den folgenden Beispielen beziehen sich die Prozentangaben auf das Gewicht. Temperaturen sind in °C angegeben.

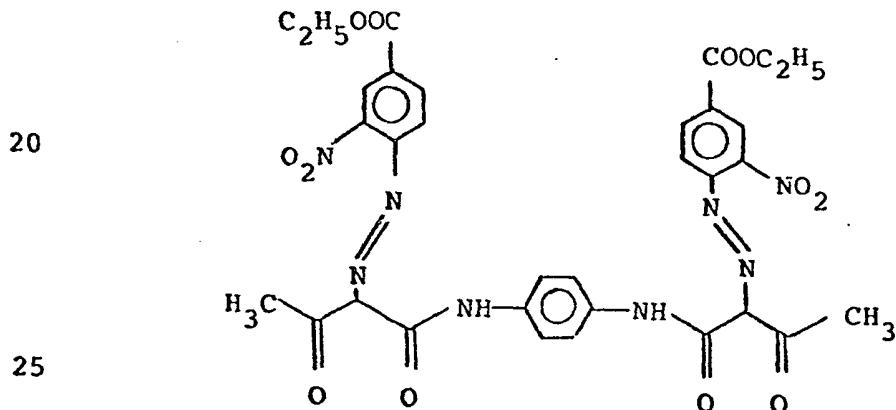
30 Beispiel 1

10,5 g 3-Nitro-4-aminobenzoësäureethylester werden in 80 ml Eisessig und 15 ml 31 %iger Salzsäure eine Stunde bei 10° verrührt. Man läßt dann 10 ml einer 5 N-Natriumnitritlösung schnell zulaufen und röhrt 30 Minuten nach (Diazolösung). 7,3 g 1,4-Bisacetoacetylaminobenzol werden in 200 ml Wasser suspendiert und mit 5 ml 33 %iger Natron-

lauge gelöst. Zur Kupplung wird die obige Diazolösung vorgelegt und mit 200 ml Eiswasser und 10 ml einer 10 %igen wäßrigen Lösung von Oleylalkohol, der mit 30 Äquivalenten Ethylenoxid umgesetzt ist, versetzt. Innerhalb 5 einer Stunde tropft man jetzt die alkalische Lösung des 1,4-Bisacetoacetylaminobenzols zu, wobei man mit einer 5 %igen wäßrigen Natriumacetatlösung den pH-Wert bei ca. 3-4 hält. Nach Beendigung der Kupplung röhrt man 30 Minuten nach, saugt ab und wäscht mit Wasser salzfrei.

10

Der Preßkuchen wird in 800 ml Dimethylformamid suspendiert und nach Erhitzen auf 130° 10 Minuten bei dieser Temperatur gehalten. Man saugt erneut ab, wäscht mit Dimethylformamid, Methanol und Wasser und trocknet. Ausbeute: 17,2 g eines 15 farbstarken rotstichigen Gelbpigmentes der Formel

Beispiel 2

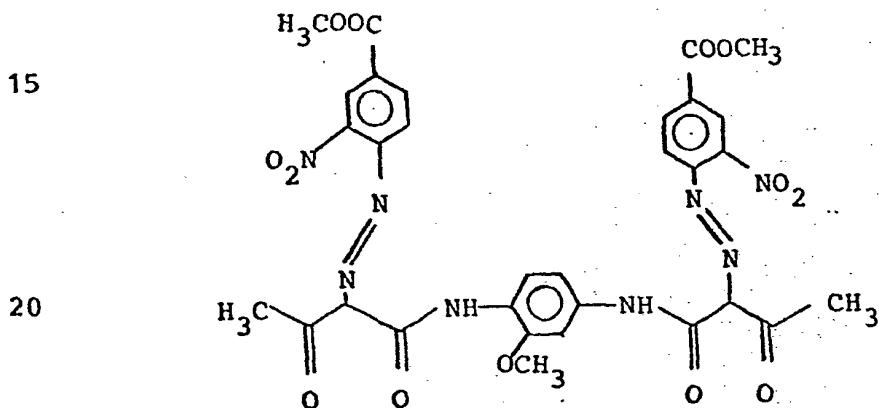
30 19,6 g 3-Nitro-4-aminobenzoësäuremethylester werden in 160 ml Eisessig und 30 ml 30 %iger Salzsäure verrührt. Man kühlt auf 10° ab und gibt schnell unter die Oberfläche der Mischung eine Lösung von 20 ml 5 N-Natriumnitrit hinzu (Diazokomponente).

35

16 g 1,4-Bisacetoacetylarnino-2-methoxybenzol werden in 300 ml Wasser mit 10 ml 33 %iger Natronlauge gelöst

(Kupplungskomponente). Zum Kuppeln werden 300 ml Eiswasser, 30 ml 2 N-Natriumacetatlösung, 6 ml Eisessig und 20 ml einer 10 %igen wäßrigen Lösung von Oleylalkohol, der mit 30 Äquivalenten Ethylenoxid umgesetzt ist, vorgelegt.

- 5 Bei 10° laufen jetzt die Lösungen der Diazo- und Kupplungs-komponente innerhalb einer Stunde gleichzeitig zur vorgelegten Puffermischung. Nach dem Auskuppeln wird 30 Minuten auf 80° erhitzt und abgesaugt. Das Pigment wird bei 70° getrocknet und kurz in 400 ml N-Methylpyrrolidon
- 10 auf 110° erhitzt, abgesaugt, mit Methanol und Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhält 34,8 g eines rot-stichig-gelben Pigmentes hoher Farbstärke mit der Formel



In der nachstehenden Tabelle sind weitere Beispiele von

- 25 Disazoverbindungen beschrieben, die durch Kuppeln der diazotierten aromatischen Amine (Diazokomponente) der Formel II mit den Kupplungskomponenten der Formel III erhalten werden:

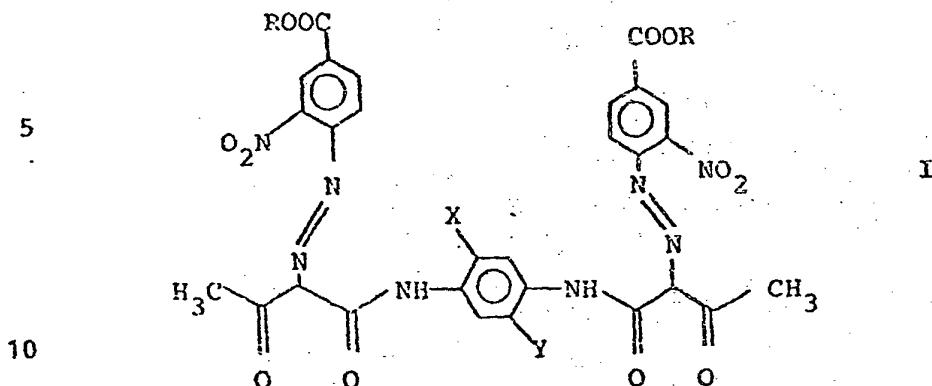
- 7 -

Bsp. Nr.	Formel II		Formel III		Farbton
	R	X	Y		
3	CH <sub>3</sub>	H	H	rotstichig-gelb	
5	CH <sub>3</sub>	Cl	H	"	
	CH <sub>3</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	orange	
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	rotstichig-gelb	
7	CH <sub>3</sub>	Cl	Cl	gelb	
10	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	gelbstichig-braun	
9	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	gelbstichig-orange	
15	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Cl	H	rotstichig-gelb	
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	H	gelbstichig-orange	
12	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OCH <sub>3</sub>	H	orange	
20	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Cl	Cl	grünstichig-gelb	
14	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	gelbstichig-orange	
15	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	gelbstichig-braun	
25	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Br	H	rotstichig-gelb	
	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	orange	
18	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	H	rotstichig-gelb	
30	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	H	"	
	CH <sub>3</sub>	Cl	OCH <sub>3</sub>	gelbstichig-orange	
21	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	rotstichig-gelb	
22	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Cl	CH <sub>3</sub>	gelb	



PATENTANSPRÜCHE:

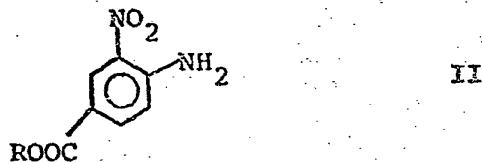
## 1. Disazoverbindungen der Formel I



in der R einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen, X  
 15 und Y ein Wasserstoff-, Chlor- oder Bromatom, eine  
 Methyl-, Ethyl-, Methoxy- oder Ethoxygruppe bedeuten.

2. Verfahren zur Herstellung der Disazoverbindungen I  
 nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man  
 20 Verbindungen der Formel II

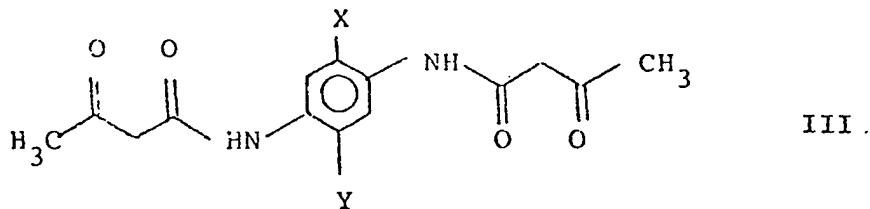
25



30

in der R die im Anspruch 1 genannte Bedeutung hat,  
 diazotiert und zwei Äquivalente der erhaltenen Dia-  
 zoniumverbindung oder des Gemisches zweier oder  
 mehrerer Diazoniumverbindungen aus Verbindungen der  
 Formel II mit einem Äquivalent einer Verbindung  
 oder eines Gemisches zweier oder mehrerer Verbindungen  
 der Formel





5

in der X und Y die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen aufweisen, kuppelt.

3. Verwendung der Verbindungen gemäß Anspruch 1 als  
10 Farbmittel.

4. Verwendung der Verbindungen gemäß Anspruch 1 als Pigmente.

5. Verwendung der Verbindungen gemäß Anspruch 1 zum  
Färben bzw. Bedrucken von Kunststoffen, natürlichen  
15 und synthetischen Harzen, Kautschuk, Papier, Viskose-  
seide, Zelluloseestern bzw. -ethern, Polyolefinen,  
Polyurethanen, Polyacrylnitril oder Polyglykoltære-  
phthalaten sowie zur Herstellung von Druckfarben,  
Lackfarben oder Dispersionsanstrichfarben.





Europäisches  
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0025164

Nummer der Anmeldung

EP 80 10 5050

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int. Cl.)
X	<u>FR - A - 2 079 234</u> (SANDOZ) * Seite 1; Formel I; Seite 4, Zeile 18 bis Seite 5, Zeile 14; Seite 19; Beispiele 213,214 *	1-5	C 09 B 33/153 D 06 P 1/18 3/00 D 21 H 1/46
	& DE - A - 2 103 765  --		
A	<u>FR - A - 2 237 937</u> (HOECHST) * Seiten 1 und 2 ganz *	1-5	
	& DE - A - 2 336 915  --		
A	<u>FR - A - 2 220 567</u> (CIBA-GEIGY) * Seiten 1 und 2 ganz *	1-5	C 09 B 33/00 33/02 33/153
	& DE - A - 2 410 512  ----		
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: In der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
<input checked="" type="checkbox"/> Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
Den Haag	12-12-1980	GREEN	